

Hayashi  
App1410/777.670  
Filed 2/13/04  
Q7913  
20f2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 1 8 日  
Date of Application:

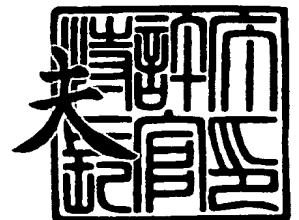
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 3 9 4 9 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 3 9 4 9 8 ]

出      願      人                      住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 4 6 8 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155446

【提出日】 平成15年 2月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/30  
G02F 1/1335 510

【発明者】

【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 林 成年

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 染料系偏光板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二色性染料が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルム of 少なくとも片面に光学的補償機能を有するフィルムが積層されている偏光板であって、その平行色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときに、色相角度  $H$  が  $105^\circ$  ~  $150^\circ$  の範囲にあり、かつ、彩度  $C^*$  が 9 以下であることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】

直交色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときの彩度  $C^*$  が 3 以下である請求項 1 記載の偏光板。

【請求項 3】

光学的補償機能を有するフィルムが、基材上に液晶性化合物を塗布してなるフィルムである請求項 1 又は 2 記載の偏光板。

【請求項 4】

液晶性化合物がディスコティック液晶である請求項 3 記載の偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性染料が吸着配向された偏光フィルムを偏光子層とする、いわゆる染料系偏光板に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

偏光板は、液晶表示装置 (LCD) に広く用いられている。そして近年、液晶表示装置は、ノート型パーソナルコンピューターや、液晶モニター、液晶テレビのほか、カーナビゲーションシステムや自動車の運転席から視認する計器類、携帯電話、携帯情報端末、アミューズメント機器、文房具など、多方面で利用されている。これに伴い、偏光板の光学特性に対する要求も多種多様化している。

**【0003】**

偏光板には、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素を吸着配向させた偏光フィルムを偏光子層とするヨウ素系偏光板と、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性染料を吸着配向させた偏光フィルムを偏光子層とする染料系偏光板がある。ヨウ素系偏光板は、偏光性能は高いものの耐久性が低いのに対し、染料系偏光板は、耐久性が非常に高いことから、特に使用時に強い光に曝されて高温になる液晶プロジェクター、また、環境温度変化が激しく、耐久性が要求される車載用途、例えば、カーナビゲーションシステムや自動車の計器類に多用されている。

**【0004】**

かかる染料系偏光板ないしは、その偏光子層となる染料系偏光フィルムについては、これまでも数多くの提案がなされている。例えば、特開平 6-337312 号公報（特許文献 1）には、特定の含金属ジスアゾ染料を少なくとも 1 種と、別の含金属ジスアゾ染料、特定のトリスアゾ染料及びカラーインデックスに記載される特定の直接染料から選ばれる少なくとも 2 種の染料とを組み合わせ、ポリビニルアルコール系樹脂などの偏光フィルム基材に適用することが記載され、特開平 7-159615 号公報（特許文献 2）には、特定のトリスアゾ又はジスアゾモノアゾキシ染料や、特定の含金属トリスアゾ又はジスアゾモノアゾキシ染料を、偏光フィルム基材に適用すること、さらにはこれらの染料に、他の染料を少なくとも 2 種類組み合わせることも記載されている。

**【0005】**

特開平 8-240715 号公報（特許文献 3）には、重合度の高いポリビニルアルコールフィルムを用い、これを乾式で一軸延伸し、次に染料を吸着配向させ、その後 70～85℃という高温のホウ酸水溶液で処理することにより、透過率及び偏光度の高い偏光フィルムが製造できる旨記載されており、この際に使用する染料として、各種のものが挙げられている。

**【0006】**

また、特開 2000-329936号公報（特許文献 4）と特開 2000-329941号公報（特許文献 5）には、吸収軸方向に対して平行な振動面を有する直線偏光を照射した

ときの波長 400～500nm の範囲における透過率が 0.3% 以下であり、吸収軸方向に対して直交する振動面を有する直線偏光を照射したときの波長 430～500nm の範囲における透過率が 77% 以上である偏光フィルムが、液晶プロジェクターを自然なカラー表示とするのに有効である旨記載されており、これらの公報にも、使用しうる染料として各種のものが挙げられている。そしてこれらの公報では、好適な染料の例として、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39 とシー・アイ・ダイレクト・レッド 81 の組合せが記載されている。

#### 【0007】

さらに、特開 2002-82222 号公報（特許文献 6）には、染料系偏光フィルムにおける二色性染料の吸着厚みを  $4\mu\text{m}$  以上とすることで、特に液晶プロジェクターのように光源からの強い光があたる場合でも劣化を少なくできることが記載され、また特開 2002-90528 号公報（特許文献 7）には、同じく染料系偏光フィルムについて、波長 440nm における吸光度を 3.0 以上とすることで、やはり光源からの強い光があたる場合でも劣化を少なくできることが記載されている。これらの公報にも、使用しうる染料として各種のものが挙げられている。

#### 【0008】

さらにまた、偏光板の平行色相及び／又は直交色相を特定することで、表示をニュートラルグレーに近づける試みもなされている。例えば、特開平 11-281817 号公報（特許文献 8）には、平行色相の  $a$  と  $b$ 、又は  $a^*$  と  $b^*$  の関係を特定することで、色相の偏りを抑えることが提案されている。また、特開 2001-311827 号公報（特許文献 9）には、偏光板を構成するいずれかの層に着色剤を含有させることで、直交色相の  $a^*$  と  $b^*$  及び平行色相の  $a^*$  と  $b^*$  が特定の関係を満たすようにし、ニュートラルグレーの表示ができるようにする提案がなされている。

#### 【0009】

一方で、偏光フィルムの少なくとも片面に貼合される透明保護層を、光学的補償機能を有するフィルムで構成する試みもあり、例えば、特開平 8-94838 号公報（特許文献 10）には、偏光フィルムの保護フィルムとして、光学異方素子を少なくとも 1 枚用いることが記載されている。また、光学的補償機能を有するフィルムとして、透明基板上に液晶性化合物を配向させたものも知られており、例え

ば、特開平 8-50206号公報（特許文献 11）には、ディスコティック液晶化合物を配向させた光学補償シートが記載されている。

#### 【0010】

- 【特許文献 1】 特開平 6-337312号公報
- 【特許文献 2】 特開平 7-159615号公報
- 【特許文献 3】 特開平 8-240715号公報
- 【特許文献 4】 特開 2000-329936号公報
- 【特許文献 5】 特開 2000-329941号公報
- 【特許文献 6】 特開 2002-82222号公報
- 【特許文献 7】 特開 2002-90528号公報
- 【特許文献 8】 特開平 11-281817号公報
- 【特許文献 9】 特開 2001-311827号公報
- 【特許文献 10】 特開平 8-94838号公報
- 【特許文献 11】 特開平 8-50206号公報

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年の車載用途、特にカーナビゲーションシステムに多く用いられている透過型の薄膜トランジスタ（TFT）タイプ液晶表示パネルに、通常の染料系偏光板を配置すると、液晶セルとのマッチングが悪く、色再現性に乏しくなる場合があった。ここでいう色再現性とは、原画像に忠実な色で表示できることをいい、従来の染料系偏光板では、表示が黄色っぽくなることがあった。特に、偏光フィルムの少なくとも片面に配置される透明保護層として、光学的補償機能を有するフィルムを用いた場合には、この傾向が顕著であった。

#### 【0012】

本発明者は、染料系偏光板が配置された液晶表示装置の色再現性を向上させるべく、染料系偏光板の研究を行ってきた。その結果、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性染料が吸着配向してなる染料系偏光フィルムの少なくとも片面に透明保護フィルムを積層した偏光板について、平行色相を（ $a^*$ 、 $b^*$ ）の色度座標上で表したときの色相角度Hが特定範囲にあり、かつそのときの彩度 $C^*$

が特定値を示すようにすることで、透過型の TFT 液晶表示装置の色再現性が向上することを見出し、本発明に至った。

#### 【0013】

したがって本発明の目的は、染料系偏光板を用いる液晶表示装置の色再現性を向上させることにある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、二色性染料が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルム of の少なくとも片面に光学的補償機能を有するフィルムが積層されている偏光板であって、その平行色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときに、色相角度  $H$  が  $105^\circ \sim 150^\circ$  の範囲にあり、かつ、彩度  $C^*$  が 9 以下である偏光板が提供される。

#### 【0015】

この偏光板は、直交色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときの彩度  $C^*$  が 3 以下であることが好ましい。光学的補償機能を有するフィルムは、例えば、透明基材上に液晶性化合物を塗布してなるフィルムであることができ、この場合の液晶性化合物は、例えば、ディスコティック液晶であることができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の偏光板は、二色性染料が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムの少なくとも片面に光学的補償機能を有するフィルムが積層されているものであって、その平行色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときの色相角度  $H$  が  $105^\circ \sim 150^\circ$  の範囲にあり、かつ彩度  $C^*$  が 9 以下のものである。色相 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標とは、JIS Z 8729 に基づいて測定され、計算された  $a^*$  及び  $b^*$  からなる直交座標系のことである。平行色相とは、2 枚の偏光板をそれぞれの吸収軸が平行になるように重ね合わせたときの色相を意味し、直交色相とは、2 枚の偏光板をそれぞれの吸収軸が直交するように重ね合わせたときの色相を意味する。

#### 【0017】



本発明では、偏光板の平行色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときの色相角度  $H$  が 105 度から 150 度の範囲にあり、かつ彩度  $C^*$  が 9 以下となるようにする。このときの色相角度  $H$  は、好ましくは 105 度以上であり、また好ましくは 140 度以下である。一方、このときの彩度  $C^*$  は、好ましくは 8 以下である。色相角度  $H$  が 105 度より小さかったり、150 度より大きかったりすると、液晶セルとのマッチングが悪くなり、色再現性が低下する。また、彩度  $C^*$  が 9 より大きいと、やはり液晶セルとのマッチングが悪くなり、色再現性が低下する。なお、色相角度  $H$  及び彩度  $C^*$  は、それぞれ次式 (1) 及び (2) で定義される値である。

【0018】

$$\text{色相角度 } H = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (1)$$

$$\text{彩度 } C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

【0019】

この色相角度  $H$  は、JIS Z 8729 で「 $a$   $b$  色相角  $h_{ab}$ 」と表現されているものと同じであり、彩度  $C^*$  は、同じく JIS Z 8729 で「 $a$   $b$  クロマ  $C^*_{ab}$ 」と表現されているものと同じである。

【0020】

本発明の偏光板は一方で、直交色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときの彩度  $C^*$  が 3 以下であることが好ましい。この直交色相の彩度  $C^*$  は、より好ましくは 2 以下であり、さらに好ましくは 1 以下である。

【0021】

偏光板の単体透過率と偏光度は、それぞれ高いほど好ましい。そこで、単体透過率は、35%以上、さらには37%以上であるのが好ましく、また偏光度は、99.3%以上、さらには99.8%以上であるのが好ましい。

【0022】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、ビニルアルコール単位又はその変性体を主体とする重合体のフィルムであって、具体的には、酢酸ビニルの重合体であるポリ酢酸ビニルをケン化処理して得られる重合体のフィルム、酢酸ビニルとこれに共重合可能な他の単量体、例えば、不飽和カルボン酸類、オレフィン類、

ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類、不飽和アミン類、アクリルアミド、アクリル酸誘導体などとの共重合体をケン化処理して得られる重合体のフィルム、さらには、これらの重合体の変性物であるポリビニルホルマールやポリビニルアセタールのフィルムなどを挙げることができる。これらの中でも、ポリビニルアルコールフィルムが好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムのケン化度は、通常 80～100 モル%であり、好ましくは 98 モル%以上である。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの重合度は、通常 1,000 程度以上であり、好ましくは 1,500 以上、さらに好ましくは 2,000 以上である。またこの重合度は、通常 10,000 程度以下、好ましくは 5,000 以下である。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの厚みは、例えば、10～150  $\mu\text{m}$  程度である。

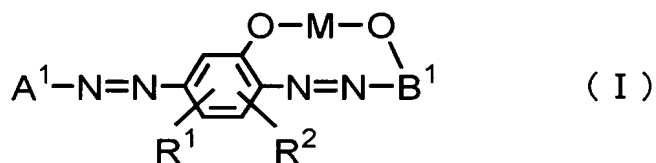
### 【0023】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに吸着配向させる二色性染料としては、例えば、以下の A～E に分類されるそれぞれの化合物などが挙げられる。

### 【0024】

A. 遊離酸の形で表したときに下式 (I)

### 【0025】



### 【0026】

(式中、M は銅、ニッケル、亜鉛及び鉄から選ばれる遷移金属を表し；

A<sup>1</sup> は置換されていてもよいフェニル又は置換されていてもよいナフチルを表し；

B<sup>1</sup> は置換されていてもよい 1-又は 2-ナフトール残基を表し、そのナフトールの水酸基はアゾ基の隣接位にあって、M で表される遷移金属と錯結合しており；

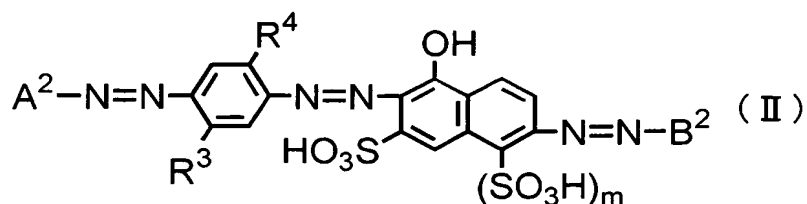
R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素、低級アルキル、低級アルコキシ、カルボキシ、スルホ、スルファモイル、N-アルキルスルファモイル、アミノ、アシルアミノ、ニトロ又はハロゲンを表す)

で示される含金属ジスアゾ化合物。

【0027】

B. 遊離酸の形で表したときに下式 (II)

【0028】



【0029】

(式中、 $A^2$  及び  $B^2$  はそれぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル又は置換されていてもよいナフチルを表し；

$R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素、低級アルキル、低級アルコキシ、カルボキシル、スルホ、スルファモイル、N-アルキルスルファモイル、アミノ、アシルアミノ、ニトロ又はハロゲンを表し；

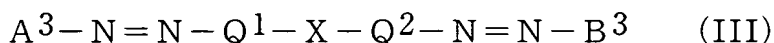
$m$  は 0 又は 1 を表す)

で示されるトリスアゾ化合物又はその遷移金属錯体。

【0030】

C. 遊離酸の形で表したときに下式 (III)

【0031】



【0032】

(式中、 $A^3$  及び  $B^3$  はそれぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル又は置換されていてもよいナフチルを表し；

$Q^1$  及び  $Q^2$  はそれぞれ独立に、置換されていてもよいフェニレンを表し；

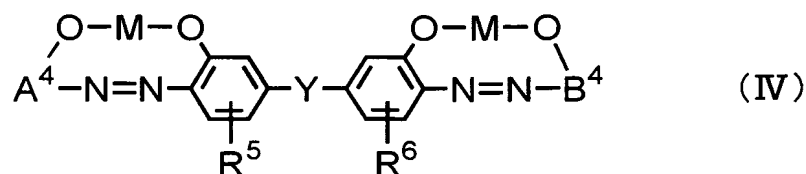
$X$  は直接結合、アゾ又はアゾキシを表す)

で示されるビフェニルジスアゾ、トリスアゾ又はジスアゾモノアゾキシ化合物。

【0033】

D. 遊離酸の形で表したときに下式 (IV)

【0034】



【0035】

(式中、Mは銅、ニッケル、亜鉛及び鉄から選ばれる遷移金属を表し；

A<sup>4</sup> 及びB<sup>4</sup> はそれぞれ独立に、置換されていてもよい1-又は2-ナフトール残基を表し、そのナフトールの水酸基はアゾ基の隣接位にあって、Mで表される遷移金属と錯結合しており；

Yは直接結合、アゾ又はアゾキシを表し；

R<sup>5</sup> 及びR<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、水素、低級アルキル、低級アルコキシ又はスルホを表す)

で示される含金属ビフェニルジスアゾ、トリスアゾ又はジスアゾモノアゾキシ化合物。

【0036】

E. カラー・インデックス (C. I.) に記載される以下のような二色性染料。

- C. I. ダイレクト・イエロー 12、
- C. I. ダイレクト・イエロー 28、
- C. I. ダイレクト・イエロー 44、
- C. I. ダイレクト・イエロー 142、
- C. I. ダイレクト・ブルー 1、
- C. I. ダイレクト・ブルー 71、
- C. I. ダイレクト・ブルー 78、
- C. I. ダイレクト・ブルー 168、
- C. I. ダイレクト・ブルー 202、
- C. I. ダイレクト・レッド 2、
- C. I. ダイレクト・レッド 31、
- C. I. ダイレクト・レッド 79、
- C. I. ダイレクト・レッド 81、

C. I. ダイレクト・レッド 117、  
C. I. ダイレクト・レッド 247、  
C. I. ダイレクト・バイオレット 9、  
C. I. ダイレクト・バイオレット 51、  
C. I. ダイレクト・オレンジ 26、  
C. I. ダイレクト・オレンジ 39、  
C. I. ダイレクト・オレンジ 107、  
C. I. ダイレクト・ブラウン 106、  
C. I. ダイレクト・ブラウン 223 など。

#### 【0037】

式 (I) 及び式 (IV) において、Mで表される遷移金属は、特に銅であるのが好ましい。また、上の各式で定義される低級アルキル及び低級アルコキシ、並びにN-アルキルスルファモイルにおけるアルキルは、それぞれ炭素数1～4程度であればよく、以下に現れる低級アルキル及び低級アルコキシも同様である。さらに、アシルアミノにおけるアシルは、アセチル、プロピオニルなど、全炭素数2～4程度であればよく、ハロゲンとして具体的には、フッ素、塩素、臭素などを挙げることができる。

#### 【0038】

式 (I) 中のA<sup>1</sup>、式 (II) 中のA<sup>2</sup> 及びB<sup>2</sup>、並びに式(III) 中のA<sup>3</sup> 及びB<sup>3</sup> は、それぞれフェニル又はナフチルであり、これらのフェニル及びナフチルは、それぞれ無置換でも置換されていてもよい。このフェニルに置換しうる基としては、例えば、スルホ、スルファモイル、低級アルキル、低級アルコキシ、ニトロ、水酸基、カルボキシル、無置換の又はモノー若しくはジ置換されたアミノ、ハロゲンなどが挙げられ、このアミノに置換しうる基は、例えば、低級アルキル、水酸基やシアノなどで置換された低級アルキル、全炭素数2～4のアシルなどである。またナフチルに置換しうる基としては、例えば、スルホ、水酸基、アミノなどが挙げられる。

#### 【0039】

式 (I) 中のB<sup>1</sup> 並びに式 (IV) 中のA<sup>4</sup> 及びB<sup>4</sup> はそれぞれ、水酸基がアゾ

基の隣接位にあって、Mで表される遷移金属と錯結合する 1-又は 2-ナフトールの残基であり、このナフトール残基は、無置換でも置換されていてもよい。このナフトール残基に置換しうる基としては、例えば、スルホ、水酸基、カルボキシル、無置換の又はモノ-若しくはジ-置換されたアミノなどが挙げられ、このアミノに置換しうる基は、例えば、低級アルキル、水酸基やシアノなどで置換された低級アルキル、全炭素数 2~4 のアシル、カルバモイル、スルファモイル、無置換の又は置換されたフェニル、無置換の又は置換されたベンゾイルなどである。ここでいうフェニル及びベンゾイルに置換しうる基は、例えば、スルホ、低級アルキル、低級アルコキシなどである。

#### 【0040】

式(III)中の $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれフェニレンであり、無置換でも置換されていてもよく、また $Q^1$ と $Q^2$ は同じでも異なってもよい。このフェニレンに置換しうる基としては、例えば、水酸基、低級アルキル、低級アルコキシ、スルホなどが挙げられる。 $Q^1$ 及び $Q^2$ はそれぞれ、無置換の又は置換基を 1又は 2 個有するフェニレン、それも p-フェニレンであるのが有利である。また、式(III)中の X 及び式(IV)中の Y は、それぞれ直接結合、アゾ ( $-N=N-$ ) 又はアゾキシ ( $-N(\rightarrow O)=N-$ ) である。

#### 【0041】

式(I)中の $R^1$ 及び $R^2$ 、並びに式(II)中の $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ、水素、低級アルキル、低級アルコキシ、カルボキシル、スルホ、スルファモイル、N-アルキルスルファモイル、アミノ、アシルアミノ、ニトロ又はハロゲンである。また、式(IV)中の $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ、水素、低級アルキル、低級アルコキシ又はスルホである。

#### 【0042】

式(I)、式(III)及び式(IV)で示される化合物は、通常、それぞれ水溶性基としてスルホ又はカルボキシルを分子内に少なくとも 1 個有する。水溶性基としては特にスルホが好ましく、とりわけスルホを分子内に 2 個以上有するのが一層好ましい。また、式(II)で示される化合物も同様に、スルホを分子内に 2 個以上有するのが好ましい。

## 【0043】

式 (II) で示されるトリスアゾ化合物の遷移金属錯体とは、式 (II) における  $R^4$  とナフタレン環に結合する水酸基 (OH) が一緒になって、 $-O-M-O-$  (ここに、Mは銅、ニッケル、亜鉛及び鉄から選ばれる遷移金属を表す) の結合を形成した化合物をいう。この場合も、Mは銅であるのが好ましい。

## 【0044】

以上のような二色性染料のうち、遊離酸の形で表したときにスルホ又はカルボキシルを有する化合物は、いずれも通常はアルカリ金属塩、中でもナトリウム塩の形で用いられるが、その他、リチウム塩やカリウム塩など他のアルカリ金属塩の形で用いることも、また遊離酸の形で用いることもできる。さらには、アンモニウム塩、またエタノールアミン塩やアルキルアミン塩のようなアミン塩の形で用いることもできる。

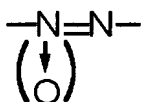
## 【0045】

これらの二色性染料は、いずれも公知の方法に準じて製造することができる。すなわち、式 (I) で示される含金属ジスアゾ化合物は、例えば、西ドイツ公開特許第 32 36 238号や特公昭 64-5623号公報などに記載される公知の方法に準じて製造することができ、式 (II) で示されるトリスアゾ化合物は、例えば、特開平 2-75672号公報などに記載される公知の方法に準じて製造することができ、式 (III) で示される化合物のうちのトリスアゾ又はジスアゾモノアゾキシ化合物及び、式 (IV) で示される化合物のうちの含金属トリスアゾ又はジスアゾモノアゾキシ化合物は、例えば、Ind. Eng. Chem., 27, 1045 (1935) や J. Am. Chem. Soc., 73, 1323 (1951) などに記載されるグルコース還元を応用して製造することができる。

## 【0046】

上記したA群を構成する式 (I) の染料、B群を構成する式 (II) の染料及びその銅錯塩染料、並びにC群を構成する式 (III) の染料の具体例として、それぞれ遊離酸の形で表したときに、以下の式 (I-1) ~ (I-24)、(II-1) ~ (II-11)、及び (III-1) ~ (III-22) で示されるものを挙げることができる。なお、以下の式 (III-1) ~ (III-22) において、下式

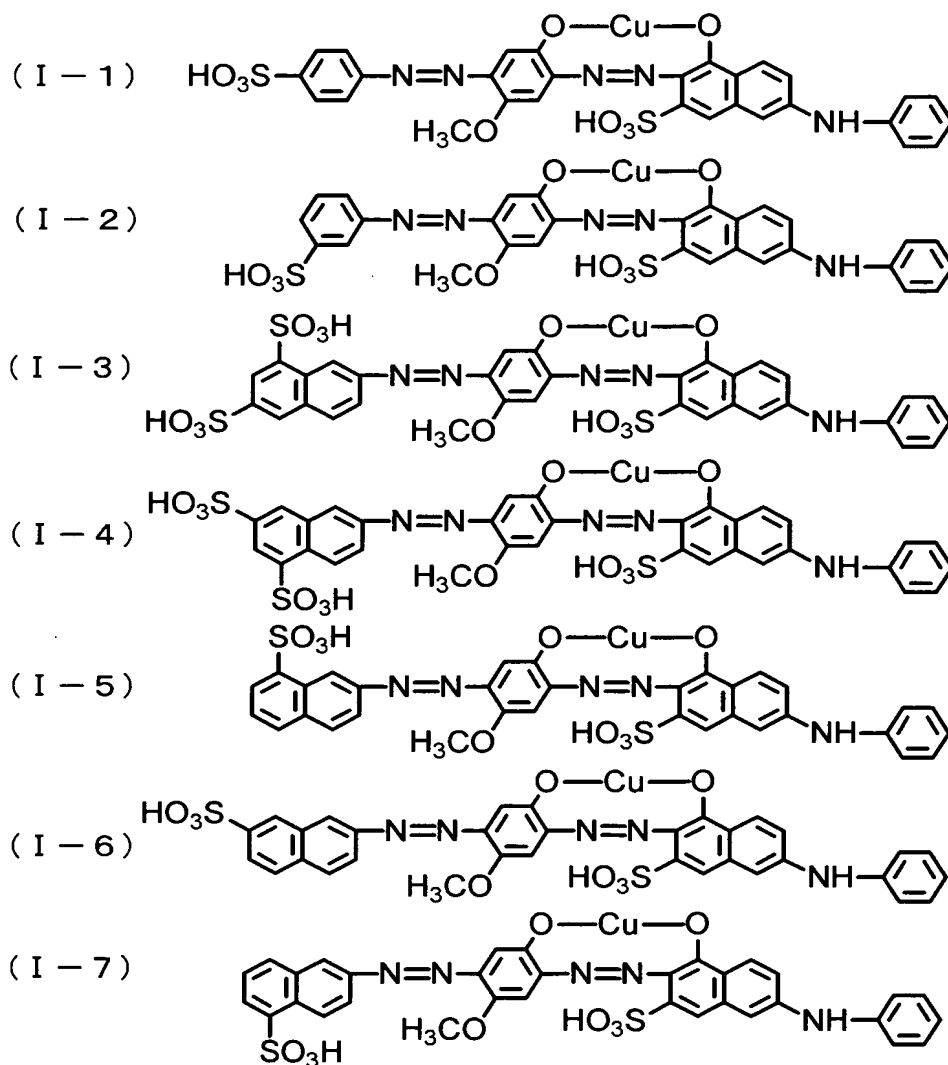
【0047】



【0048】

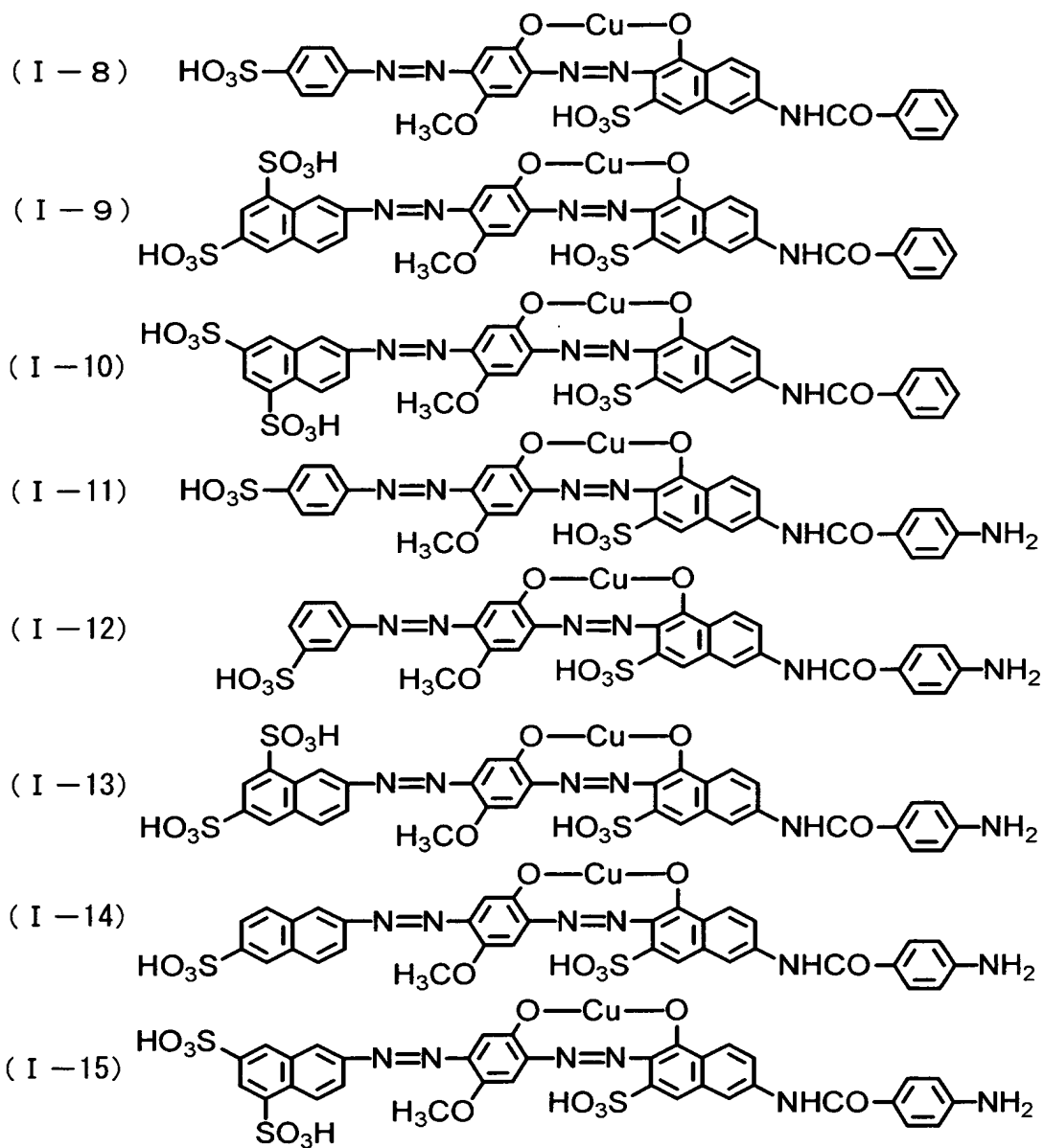
の基は、アゾ ( $\text{—N=N—}$ )、アゾキシ ( $\text{—N(}\rightarrow\text{O)=N—}$ )、又は両者の混合物でありうることを意味する。

【0049】

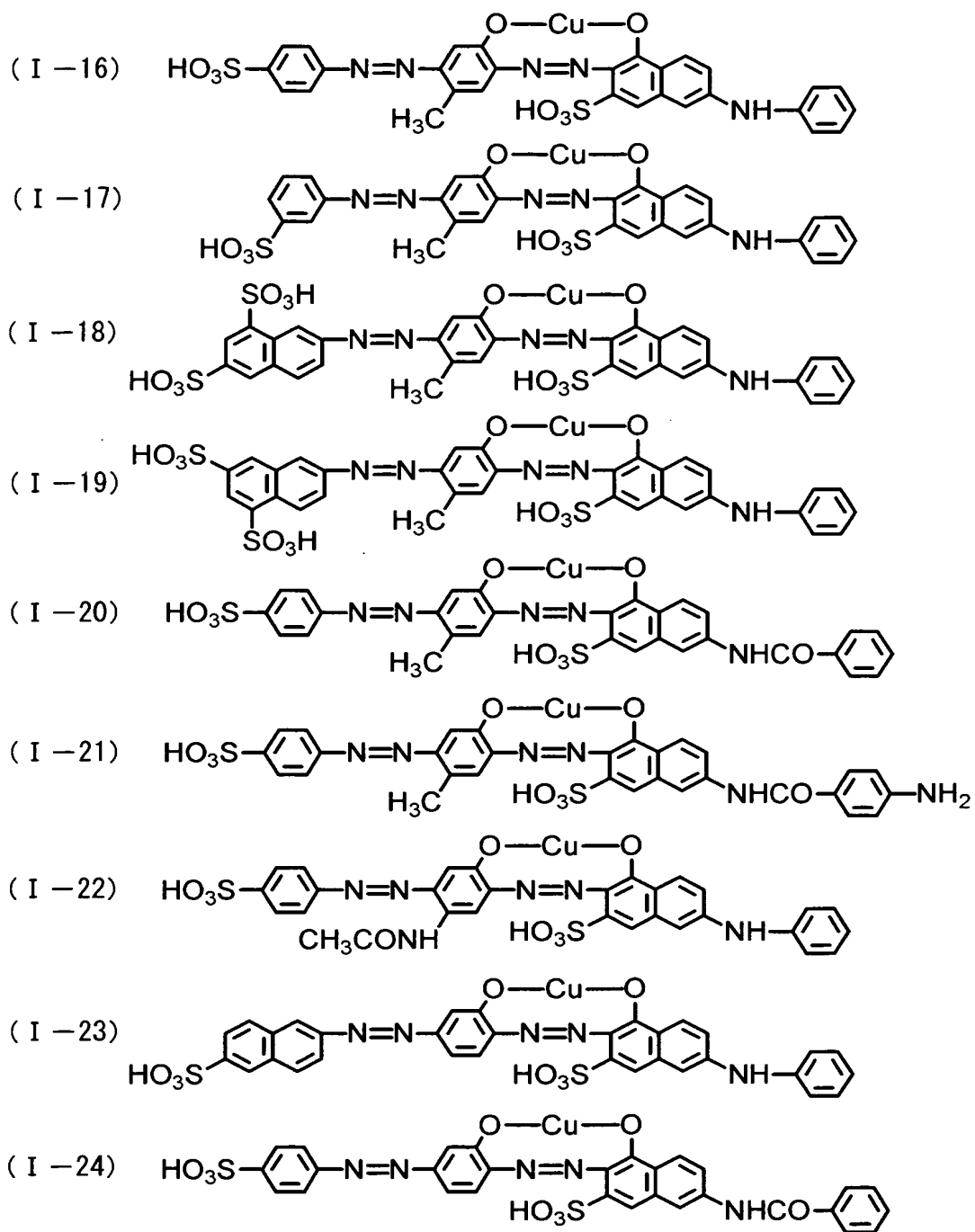




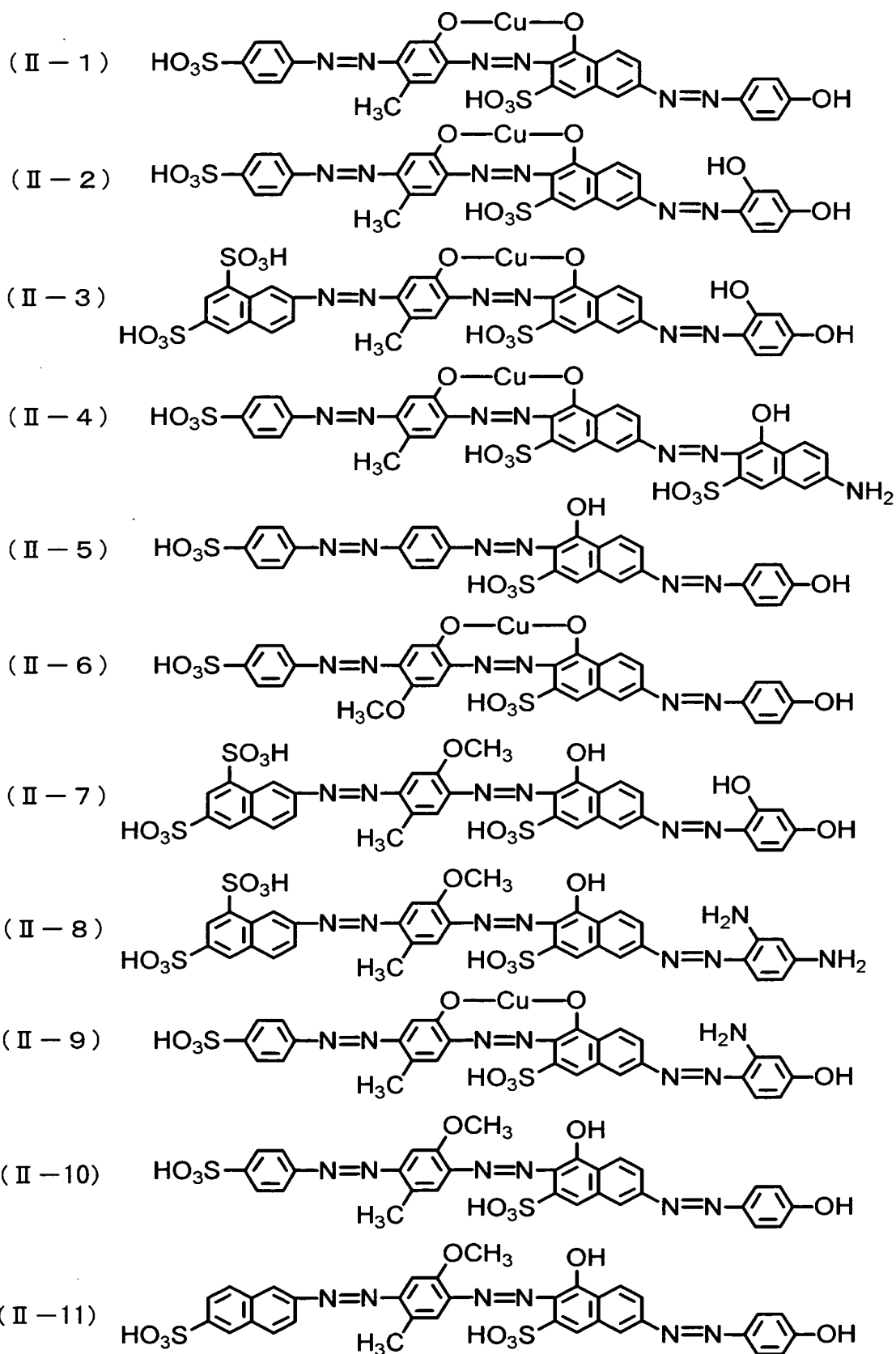
【0050】



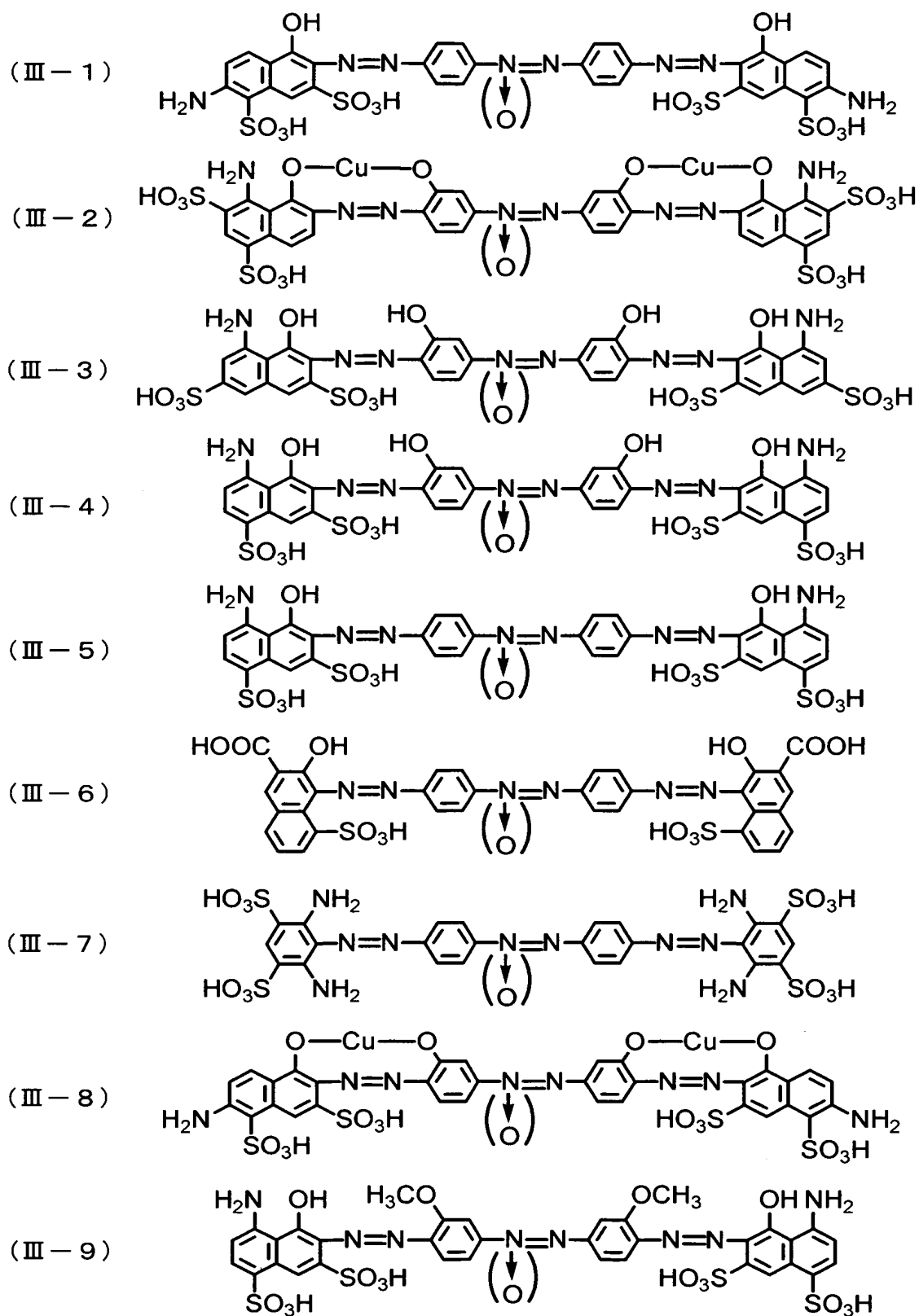
【0051】



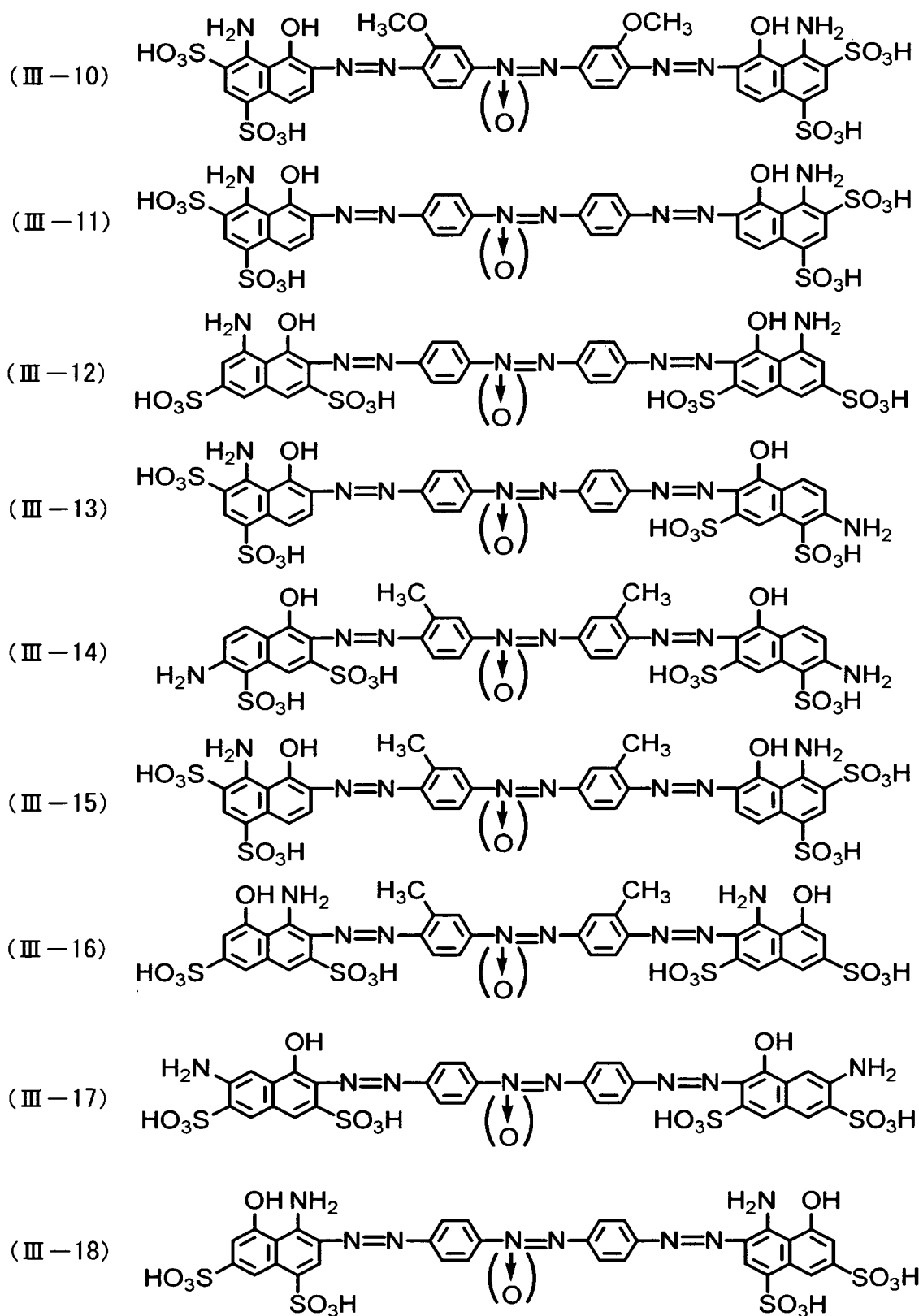
【0052】



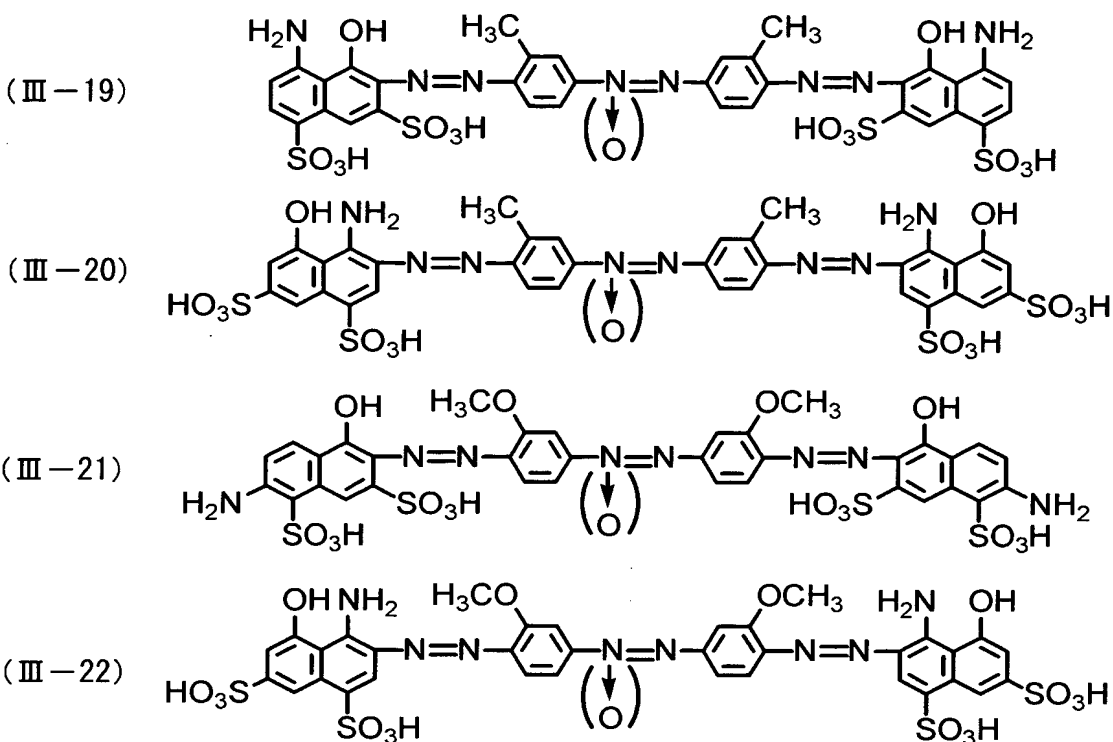
【0053】



【0054】



## 【0055】



## 【0056】

本発明においては、上記のような二色性染料をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに吸着配向させ、得られる偏光フィルムの少なくとも片面に光学的補償機能を有するフィルムを積層して偏光板とし、そしてこの偏光板について、平行色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときに、色相角度  $H$  が  $105^\circ \sim 150^\circ$  の範囲となり、かつ彩度  $C^*$  が 9 以下となるようにするのであるが、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの染色の際、これらの要件を満たすように、二色性染料を 2 種類以上組み合わせて用いることが肝要である。

## 【0057】

本発明者が、現在市場で販売されている偏光板のいくつかを調査したところ、上記の色相角度  $H$  が  $105^\circ \sim 150^\circ$  で、かつ彩度  $C^*$  が 9 以下となるものはなかった。また、先に述べた特許文献 1～9 には、いくつかの二色性染料を組み合わせて用いた例も示されているが、これらの特許文献に具体的に開示されている二色性染料の組合せを用いても、やはり得られる偏光板は、上記の色相角度  $H$  が  $105^\circ \sim 150^\circ$  で、かつ彩度  $C^*$  が 9 以下となることはなかった。

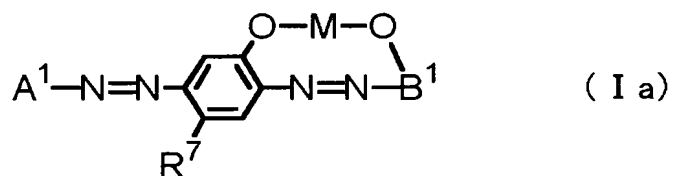
## 【0058】

本発明で規定するところの、平行色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときに、色相角度  $H$  が  $105^\circ \sim 150^\circ$  の範囲にあり、かつ彩度  $C^*$  が 9 以下である偏光板とするためには、特に、波長  $600\text{nm}$  以上に極大吸収波長を有する二色性染料を少なくとも 1 種用い、それに、波長  $500 \sim 600\text{nm}$  の範囲に極大吸収波長を有する二色性染料を少なくとも 1 種組み合わせて用いるのが好ましい。とりわけ、前記 A 群を構成する式 (I) の二色性染料の中から波長  $600\text{nm}$  以上に極大吸収波長を有するものを選択し、これを、前記 B ~ E 群に属する二色性染料のうち、波長  $500 \sim 600\text{nm}$  の範囲に極大吸収波長を有する 1 又は複数の染料と組み合わせて用いるのが好ましい。また場合によっては、波長  $500\text{nm}$  以下に極大吸収波長を有する染料を、調色のためにさらに組み合わせるのも有効である。

## 【0059】

式 (I) で示される二色性染料の中でも特に、下式 (Ia)

## 【0060】



## 【0061】

(式中、 $\text{A}^1$  及び  $\text{B}^1$  は式 (I) と同様の意味を表し；

$\text{R}^7$  は水素、低級アルキル又はアシルアミノを表す)

で示される化合物が好ましい。この式 (Ia) は、前記式 (I) において、 $\text{R}^2$  が水素であり、 $\text{R}^1$  が  $-\text{O}-\text{M}-$  基に対して  $p$ -位にあって、水素、低級アルキル又はアシルアミノである化合物に相当する。その具体例は、前記式 (I-16) ~ (I-24) に示すようなものである。とりわけ、 $\text{R}^7$  がメチルである化合物は有効である。

## 【0062】

本発明で規定する平行色相の色相角度  $H$  及び彩度  $C^*$  を満たす偏光板を得るのに好適な染料の組合せの例としては、前記式 (I-16) に相当する染料、前記式

(II-5) に相当する染料及び C. I. ダイレクト・オレンジ 39 の組合せを挙げることができる。

#### 【0063】

以上のような二色性染料をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに吸着配向させるには、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに、延伸と、二色性染料の水溶液への浸漬による染色とを施す方法が採用できる。なお、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムには、染色の前に、温水への浸漬処理を施しておくのが好ましい。染色に使用する水溶液は通常、水 100 重量部に対して、二色性染料を 0.0001～1 重量部程度の割合で溶解したものである。複数の染料を組み合わせて用いる場合には、この染料濃度は用いる複数の染料の合計濃度である。この水溶液には、染色助剤が添加されていてもよく、例えば、染色助剤として芒硝を用いる場合、その使用量は、水 100 重量部に対して 0.1～10 重量部程度である。この水溶液の温度は高いほど好ましく、例えば、68～80℃程度、さらには 70～80℃程度が好ましい。染色温度が高すぎるとフィルムが溶解するため、連続処理可能な上限温度が存在する。

#### 【0064】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの延伸は、二色性染料の水溶液への浸漬処理の前に行ってもよいし、浸漬処理しながら行ってもよく、また浸漬処理後に行ってもよい。延伸は通常、一軸延伸によって行われる。一軸延伸する方法は特に限定されず、湿式延伸、乾式延伸のいずれでもよい。延伸倍率は、通常 4 倍以上、好ましくは 8 倍以下である。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを乾式で一軸延伸するには、通常と同様に、例えば、フィルムに後方張力を付与しつつ、駆動する加熱ロールに接触させて縦一軸に配向させる方法、一對の加熱ロール間を通過させて圧縮延伸する方法などが用いられる。加熱ロールの温度は、ポリビニルアルコール系樹脂のガラス転移温度以上であって、通常は 160℃以下、好ましくは 80～130℃程度である。

#### 【0065】

このようにして、二色性染料が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、通常その後、ホウ酸処理が施される。ホウ酸処理は、ホウ酸含有水溶



液にこのフィルムを浸漬することにより行われ、この水溶液中のホウ酸濃度は特に限定されないが、通常は、水100重量部に対して、ホウ酸を2～15重量部程度、好ましくは5～12重量部程度の割合で溶解させた水溶液が用いられる。ホウ酸含有水溶液の温度は、通常60～85℃程度、好ましくは65～75℃程度である。処理時間は特に限定されないが、通常は100～1,200秒、好ましくは150～600秒程度である。ホウ酸処理後、通常と同様に水洗、乾燥することにより、二色性染料が吸着配向された偏光フィルムが得られる。

#### 【0066】

本発明では、以上のようにして製造され、二色性染料が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムからなる偏光フィルムの少なくとも片面に、保護フィルムが貼合される。この際、少なくとも一方の面に貼合される保護フィルムは、光学的補償機能を有するフィルムとする。光学的補償機能とは、液晶セルの複屈折性を補償するものであり、例えば、透明フィルムを一軸配向又は二軸配向させたフィルムや、透明基材に液晶性化合物を塗布したフィルムなどが用いられる。液晶性化合物としては、ディスコティック液晶、ネマティック液晶などが挙げられ、また、高分子化合物の主鎖又は側鎖にディスコティック液晶やネマティック液晶が結合したものでよい。これらの液晶性化合物は、基材上に塗布された後、乾燥・硬化されて基材フィルム上に固定される。ディスコティック液晶が塗布・配向された光学補償フィルムは、好ましいものの一つである。このような液晶性化合物が塗布・配向された光学補償フィルムは市販されており、例えば、富士写真フィルム（株）から販売されている“ワイドビューフィルム WVA03B”や“ワイドビューフィルム WVA12B”、また新日本石油（株）から販売されている“日石LCフィルム”や“日石NHフィルム”、“日石NRフィルム”などがある。

#### 【0067】

偏光フィルムの両面に保護フィルムを貼合する場合、その一方は、上記のような光学的補償機能を有するフィルムとするが、もう一方の保護フィルムには、光学的補償機能を有するフィルムを用いることもできるし、通常の偏光板に用いられるのと同様のもの、例えば、セルロースアセテート系フィルム、アクリル系フ

ィルム、ポリエステル系フィルム、ノルボルネン構造を有する環状ポリオレフィン系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリエーテルサルフォン系フィルムなどを用いることもできる。セルロースアセテート系フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルムなどが挙げられる。

#### 【0068】

保護フィルムの厚みは特に限定されるものでないが、通常は40～200 $\mu$ m程度である。保護フィルムは、紫外線吸収剤などを含有していてもよく、このような保護フィルムとして市販品を用いることもできる。市販の保護フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースフィルムである“コニカ KC80UVSF”や“コニカ KC80UVN”〔いずれもコニカ（株）製〕などが挙げられる。

#### 【0069】

偏光板の表面には、各種の機能性表面処理が施されていてもよく、例えば、防眩処理やハードコート処理、反射防止処理、帯電防止処理などを施すことができる。防眩処理は、例えば、有機ビーズや無機フィラーを樹脂バインダーと混合した状態で塗工した後、紫外線硬化又は熱硬化させる方法などにより、施される。ハードコート処理は、例えば、アクリル系樹脂などを塗工した後、紫外線硬化又は熱硬化させる方法などにより、施される。反射防止処理は、例えば、表面に金属、金属酸化物などの無機物及び有機物から選ばれる物質からなる層を2層以上積層して反射防止層を形成する方法などにより、施される。この場合に用いる金属としては、例えば、銀などが挙げられ、また金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化珪素、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化セシウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化タンタルなどが挙げられる。これら金属及び金属酸化物以外の無機物としては、例えば、フッ化マグネシウムなどが挙げられる。有機物としては、例えば、フッ素系樹脂などが挙げられる。これらの物質を積層する方法としては、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法のような物理的方法、また、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、スプレーコーティング法のようなコーティング法などが挙げられる。反射防止層と保護フィルムとの間の密着性を上げるため、保護フィルムの表面に、

ハードコート処理、コロナ処理、化学洗浄などを施すのが好ましい。これらの表面処理は、偏光板の片面に施されてもよく、両面に施されてもよい。またこれらの表面処理は、複数施されていてもよい。

### 【0070】

#### 【実施例】

以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例によってなんら限定されるものではない。なお、任意波長 $\lambda$ における透過率 $T(\lambda)$ は、分光光度計〔(株)島津製作所製の“UV-2200”〕を用いて測定した。また、例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。

### 【0071】

#### 実施例 1

水100部あたり、C.I.ダイレクト・オレンジ39を0.017部、前記式(I-16)に相当する染料のナトリウム塩を0.022部、前記式(II-5)に相当する染料のナトリウム塩を0.012部、及び芒硝を0.5部溶かして、染色浴を調製した。ここで用いた染料の極大吸収波長( $\lambda_{\max}$ ：水中)は、それぞれ次のとおりである。

### 【0072】

C.I.ダイレクト・オレンジ39：約440nm、  
式(I-16)の染料：約610nm、  
式(II-5)の染料：約550nm。

### 【0073】

重合度2,400のポリビニルアルコールからなる厚み75 $\mu$ mのフィルムを、そのフィルムに後方張力を付与しつつ、駆動する加熱ロールに約120℃で接触させて縦一軸に配向させる方法で、約5倍に一軸延伸した。延伸後のフィルムを63℃の温水に浸漬した後、上で調製した染色浴に73℃で浸漬して染色した。次に染色後のフィルムを、水100部及びホウ酸7.8部からなる72℃の水溶液に浸漬した。さらに水洗及び乾燥を施して、偏光フィルムを得た。この偏光フィルムの片面にトリアセチルセルロースフィルム〔富士写真フィルム(株)製〕を、他方の面には、基材フィルムに液晶性化合物が塗布・配向されている富士写

真フィルム（株）製の光学補償フィルム“ワイドビューフィルム WVA03B”をそれぞれ貼り合わせて、偏光板とした。

**【0074】**

得られた偏光板の単体透過率は38.1%、偏光度は99.9%であり、平行色相の色相角度Hは120.8度、平行色相の彩度 $C^*$ は7.2であり、また、直交色相の彩度 $C^*$ は0.6であった。この偏光板を透過型TFT液晶表示装置の上下面にセットしたところ、画面の色再現性は良好であった。

**【0075】**

比較例 1

住友化学工業（株）から販売されている染料系偏光板“スミカラン ST1822A”は、平行色相の色相角度Hが98度、彩度 $C^*$ が9.7であった。この偏光板を透過型TFT液晶表示装置の上下面にセットしたところ、画面が黄色っぽく着色しており、色再現性が十分でなかった。

**【0076】**

**【発明の効果】**

本発明により、平行色相の色相角度と彩度を特定範囲とした偏光板は、特に透過型TFT液晶表示装置に用いた場合に、色再現性に優れた表示を可能にする。この偏光フィルムは、特にカーナビゲーションシステムなどの車載用途に好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 染料系偏光板を用いる液晶表示装置の色再現性を向上させる。

【解決手段】 二色性染料が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムの少なくとも片面に光学的補償機能を有するフィルムが積層されている偏光板であって、その平行色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときに、色相角度  $H$  が  $105^\circ \sim 150^\circ$  の範囲にあり、かつ、彩度  $C^*$  が 9 以下である偏光板が提供される。この偏光板は、直交色相を ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の色度座標上で表したときの彩度  $C^*$  が 3 以下であるのが好ましい。光学的補償機能を有するフィルムは、例えば、透明基材上に液晶性化合物を塗布してなるフィルムであることができ、この液晶性化合物は、例えば、ディスコティック液晶であることができる。この偏光板を透過型薄膜トランジスタ液晶表示装置に適用すれば、画像が黄色っぽくなるのを抑えることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 3 9 4 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社